

## 鑄鉄の黒鉛球状化处理に関する研究

著者	佐藤 敬
号	250
発行年	1975
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11199">http://hdl.handle.net/10097/11199</a>

氏 名	佐 藤 敬
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 5 0 年 6 月 4 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 4 0 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻修士課程 修了
学 位 論 文 題 目	鑄鉄の黒鉛球状化处理に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 音谷 登平      東北大学教授 大平 五郎 東北大学教授 西沢 泰二

## 論 文 内 容 要 旨

従来、球状黒鉛鑄鉄の多くは、いわゆるマグネシウム処理法によって製造されてきた。この方法には、球状黒鉛組織が容易に得られるなど、すぐれたところはいくつかある。反面、溶鉄温度にくらべて沸点が低く、化学反応性の高いマグネシウムの添加は、爆発の危険を含み、複雑な作業工程を必要とし、しかも各種の鑄造欠陥を誘発しやすい。

これらの欠点を克服するために、これまでも種々の対策は講じられてきた。しかしながら、球状黒鉛鑄鉄の材質的利点を十分に活用できる、より合理的な生産技術の確立は、今日でも重要な課題とされ、多くの努力がはらわれている。

このような課題を解決する前提として、球状黒鉛の生成条件を鑄鉄の凝固反応と関連させて理解することは重要であると考えられる。この観点から、著者はまず球状化元素を添加しない鑄鉄

における球状黒鉛生成の可能性を詳細に追究した。次いで、黒鉛球状化処理が鑄鉄の凝固にどのような影響をおよぼすかを、オーステナイト組織および黒鉛組織の両面から検討した。さらに、マグネシウムのより本質的な球状化作用を見いだすための実験を行い、以上で得られた諸結果を指針として、新しい黒鉛球状化処理法の開発を試みた。

本論文は、それらの研究をまとめたものであり、全7章からなる。

第1章は序論であり、本研究の目的および経過の概要を述べている。

第2章では球状化元素を添加しない鑄鉄における球状黒鉛の生成を追究した結果を説明した。

一般に、結晶の晶相ないしは晶癖の問題はいわゆる不純物効果として取扱われてきた。しかし、鑄鉄における片状黒鉛から球状黒鉛への変化に対しては、大別して、球状化元素が直接的な役割を演ずるとみる説と、これが球状化妨害元素の除去ないしは不活性化を介して間接的に寄与するとみる説が対立している。したがって、球状黒鉛の生成条件を明らかにするためには、まず球状化元素の必要最低含有量および妨害元素の最大許容含有量を把握することが重要となる。この見地から、実験には比較的高純度の鉄-炭素-珪素合金を用い、それらの顕微鏡組織におよぼす炭素当量、冷却条件および微量元素の影響を調べた。

珪素を約3%含有し、硫黄含有量を0.001%程度まで低下した溶湯は、砂型鑄造の場合、共晶および過共晶組成では過冷黒鉛組織を、また亜共晶組成ではレデブライト組織を示したが、少数ながら球状黒鉛も生成した。しかし、平衡状態におけるオーステナイトの最大炭素固溶限に近い組成の低炭素鑄鉄においては、マグネシウム含有量が0.0005%以下であっても、完全な球状黒鉛組織が得られた。

このように硫黄含有量の低い溶湯を、水冷銅板で下端を閉じた鑄造して、一方向凝固させた場合には、高炭素鑄鉄では過冷却に起因すると考えられている縞を構成する一方の層には球状黒鉛およびレデブライトが、他方の層には過冷黒鉛または片状黒鉛がみられた。また、亜共晶鑄鉄においては試料の徐冷部領域に、低炭素鑄鉄においては試料の全域にわたって、球状黒鉛が観察された。

球状黒鉛生成の難易が炭素当量および冷却条件によって異なる現象は、低硫黄鑄鉄を真空溶解した場合にも確かめられた。しかし、この実験でとくに注目されたことは、完全な球状黒鉛組織が得られる組成範囲が、大気溶解の場合に比較して、さらに低炭素側に移行する傾向である。

この傾向および一端急冷凝固した亜共晶鑄鉄で試料の急冷部ではなく、徐冷部領域に球状黒鉛が観察された事実は、低炭素鑄鉄における球状黒鉛の生成機構として、もっとも有力視されてきた過飽和オーステナイト説の所説とは一致しない。そのために、低炭素鑄鉄についてはさらに熱分析実験および中断凝固実験を行ったが、同説を支持する結果は得られなかった。ただし、これらの実験においては、硫黄は低炭素鑄鉄における球状黒鉛の生成を阻害するが、その作用は鑄鉄

の珪素含有量の増加とともに弱まることが確かめられた。その意味で珪素には、従来から知られている黒鉛化作用に加えて、黒鉛の球状化を助長する効果のあることが示唆された。

以上の実験によって、鑄鉄の基本組成、不純物含有量および冷却速度を制御することによって、球状化元素を意識的に添加しない場合でも、球状黒鉛は生成しうることが明らかにされた。したがって、黒鉛球状化処理は、球状黒鉛の生成条件を緩和して、より広い組成範囲にわたり、しかも、より徐冷凝固の場合でも、完全な球状黒鉛組織を実現させる操作であるとみなされる。第3章から第5章までは、この効果が球状化処理によって溶湯中に導入されるマグネシウムのどのような作用によってもたらされるかを、種々の角度から検討した結果について述べたものである。

第3章では、黒鉛球状化処理による鑄鉄の凝固組織の変化を、オーステナイト中における珪素のミクロ偏析に着目して調べたところを説明している。

定電位電解腐食法を適用して現出されるオーステナイトの晶出形態およびその内部における珪素の分布傾向は、片状黒鉛鑄鉄および球状黒鉛鑄鉄で大差なく、いずれも鉄-炭素-珪素系状態図に基づいて説明できる変化を示した。また、球状黒鉛とオーステナイト樹枝状晶との配列関係は、高炭素鑄鉄においてはもちろんのこと、低炭素鑄鉄においても、いわゆる融液説に対応することが確かめられた。

融液説は、球状黒鉛が炭素過飽和融液から晶出することを主張するものである。したがって、球状黒鉛の晶出に必要な炭素過飽和状態がどのようにして溶湯中に形成されるかが問題となる。そのような状態は、低炭素鑄鉄においては、オーステナイトの初晶晶出にともなって残液中に炭素とともに排出される珪素の濃縮によってもたらされると考えられた。一方、高炭素鑄鉄の場合には、溶湯の冷却過程で珪素を添加することによって類似の効果が得られることが第5章で確認された。

第4章は、黒鉛球状化処理による組織変化を、共晶反応の構成要素とみなされる共晶セル組織およびその内部に含まれる黒鉛の立体組織の両面から検討した結果を述べたものである。

定電位電解腐食法および走査電子顕微鏡を適用して観察されたところを、種々の組織をもつ試料について比較することによって、片状黒鉛鑄鉄における接種処理は黒鉛の核発生に、脱硫処理は黒鉛の成長形態に主として影響し、黒鉛球状化処理にはこれら両者を総合した効果があるものと考察された。

第5章では、マグネシウムのいわゆる溶湯清浄化作用および接種作用を追究する目的で行った二系列の実験を述べ、球状化元素の作用を考察した。

アルゴン加圧下で、あらかじめマグネシウムを低硫黄高炭素鑄鉄素材に配合して溶解した実験においては、いわゆる接種としての効果は期待されないにもかかわらず、球状黒鉛を含む試料が得られた。しかし、球状黒鉛は球状化処理を施した場合に比較して少数であり、しかも、それら

の多くは樹枝状オーステナイトとレデブライトセメンタイトとの境界部に観察された。このような組織構成から、マグネシウムには片状黒鉛の生成に有利な因子を除去ないしは不活性化する意味での清浄化作用があり、その結果、溶湯は過冷却し、黒鉛に先立って共晶オーステナイトを晶出するために、それらの間隙部の融液中に炭素過飽和状態が出現し、そこからの球状黒鉛の生成が助長されることが考えられた。

一方、球状化処理を施さない場合に完全な球状黒鉛組織を示す低硫黄低炭素鑄鉄にマグネシウムを配合して加圧溶解を行った場合には、塊状黒鉛とともにレデブライト組織が観察された。これらのことから、マグネシウムが含有されること自体は、鑄鉄における黒鉛球状化の必要十分条件にはならず、また、マグネシウムによる溶湯清浄化は、真空溶解と同様に、オーステナイトの炭素固溶限を低炭素側に移行する効果をもつと考えられた。

マグネシウムの接種作用は、鉄－炭素－磷系三元共晶合金であるステダイトを用いて研究された。まず、ステダイトの融点がマグネシウムの沸点以下であることに着目して行った添加実験の結果は、この元素の沸点が比較的低いこと、あるいはマグネシウム処理時に起る鑄鉄溶湯の沸騰現象は、黒鉛球状化に対して直接的には寄与しないことを示した。また、得られた試料の顕微鏡組織の観察から、マグネシウムの添加は、球状黒鉛を他の組織成分に先がけて晶出させる手段の一つになりうることもおよび、その効果は引続いて珪素を添加することによって、さらに助長されることが確認された。

以上の諸事実は、黒鉛球状化作用はマグネシウムで代表される球状化元素に特有なものではなく、急冷あるいは清浄化による過冷却、炭素溶解度を減少する元素の添加あるいは凝固過程でのそれらの元素の濃縮などによる溶湯の炭素過飽和度の増大は、球状黒鉛の生成条件ないしは誘因として重要な意義をもつことを示している。このことから、溶湯の清浄化に必要最小限のマグネシウムを含有するフェロシリコンは、工業用の黒鉛球状化処理剤として好適であろうと期待される。

第6章ではこの種のフェロシリコンが珪素熱還元法の応用によって容易に製造できることを実験的に確認し、それらの実用性を比較した結果を述べた。

マグネシヤるつぼ中で種々のアルカリ土類金属酸化物をフラックスに用いて溶解することによって、それらの金属元素を少量ずつ含むフェロシリコンが得られた。それらのなかで、マグネシウムおよびカルシウムを含有するものは、黒鉛球状化態、接種効果の持続性、溶湯との反応性など種々の点ですぐれた性能を示すことが明らかにされた。

第7章は、以上の研究結果を総括したものである。

## 審 査 結 果 の 要 旨

球状黒鉛鑄鉄の大部分はマグネシウム処理法によって製造されている。本法は黒鉛球状化に対してはもっとも効果的である反面、マグネシウムの添加にともなって派生する重大な難点をいくつか含む。それらを解決するためには、基礎として球状黒鉛の生成機構を鑄鉄の凝固反応と関連させて把握することが重要であると考えられる。この観点から、著者は球状黒鉛鑄鉄の凝固過程を片状黒鉛鑄鉄のそれと対比して詳しく調べ、両者の相違がマグネシウムによって代表される黒鉛球状化元素のいかなる作用に帰着されるかを追求し、それによって、より合理的な黒鉛球状化処理法を見出そうとした。本論文はそれらの研究結果をまとめたものであり、全篇7章からなる。

第1章は序論であり、本研究の目的および経過の概要を述べている。

第2章では、黒鉛球状化におよぼす鑄鉄の基本組成、微量元素および冷却速度の影響を詳細に検討し、比較的高純度の鑄鉄においては、これらの因子を制御することによって、球状化元素を添加しない場合でも球状黒鉛の生成は可能であることを示している。

第3章以下第5章までは、球状化元素の添加によって鑄鉄における球状黒鉛の生成範囲が拡大する機構を解明するために行った研究結果を述べたものである。第3章では黒鉛球状化処理によって、鑄鉄におけるオーステナイトの凝固組織は大きく影響されず、球状黒鉛は共晶反応の初期の時点ですでに発生しうることを説明している。

第4章では、共晶反応の構成要素である共晶セル組織およびその内部に含有されている黒鉛の立体組織に着目して、各種の溶湯処理の関連性を検討し、黒鉛球状化処理には片状黒鉛鑄鉄における接種処理および脱硫処理を総合した機能があることを明瞭に示している。

第5章ではマグネシウムの不純物除去作用および接種作用について述べ、前章までに得られた諸結果を加えて、球状黒鉛の生成機構を考察し、球状化妨害元素を含まない鑄鉄においては、珪素の添加によって球状黒鉛の生成が促進される現象を見出している。

第6章では鑄鉄溶湯中の球状化妨害元素を不活性化するのに必要最小限の球状化元素を含有するフエロシリコンが、珪素熱還元反応を応用することによって容易に製造でき、また、この種のフエロシリコンは黒鉛球状化処理剤としてすぐれた実用性を発揮することを確かめている。

第7章は本研究の総括である。

以上要するに、本論文は球状黒鉛の生成機構を鑄鉄の凝固反応との関連において追求し、得られた知見に基づいて新しい黒鉛球状化処理法を開発したものであり、金属工学の発展に寄与するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。